

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



09. 08. 2004

REC'D 23 AUG 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 27 517.7

Anmeldetag: 17. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: HT Troplast AG, 53840 Troisdorf/DE; Gesimat GmbH, 12555 Berlin/DE; Kuraray Specialities Europe GmbH, 65926 Frankfurt/DE.

Bezeichnung: Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzungen für elektrochrome Verglasungen

IPC: C 08 L, C 08 J, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Streemme

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzungen für elektrochrome Verglasungen.

Die Erfindung betrifft eine ionenleitende, thermoplastische
5 Zusammensetzung aus teilacetalisiertem Polyvinylalkohol, mindestens einem Leitsalz und mindestens einem Weichmacher und die Verwendung von hieraus hergestellten Folien in elektrochromen Verbundverglasungen.

10 Technisches Gebiet

Verbundverglasungen, deren Transparenz bzw. Farbe durch Anlegen einer elektrischen Spannung verändert werden können, werden in der Literatur als elektrochrome Verglasungen bezeichnet. Typischerweise sind elektrochrome Verglasungen gemäß Figur 1
15 wie folgt aufgebaut: Glasscheibe (a) - transparente elektrisch leitende Schicht (b) - elektrochrome Schicht (c) - Festelektrolyt (d) - redoxfähige Ionenspeicherschicht oder zu (c) komplementäre elektrochrome Schicht (e) - transparente elektrisch leitende Schicht (f) - Glasscheibe (g).

20

Die Schichten c) und e) sind durch einen Festelektrolyten (d) von einander getrennt. Bei Anlegen einer Spannung an die Elektroden b) und f) werden die Schichten c) und e) elektrochemisch oxidiert bzw. reduziert, wobei im Falle, dass Schicht c) und/oder e) elektrochrome Schichten sind, deren Farbe und Lichtdurchlässigkeit geändert wird. Die Oxidation und Reduktion der Schichten c) und e) ist von einem Austausch von Ionen mit dem Festelektrolyten d) begleitet. Dieser muss daher eine ausreichend hohe Ionenkonzentration aufweisen. Weiterhin
30 ist für einen schnellen Schaltvorgang eine entsprechend hohe Ionenleitfähigkeit des Festelektrolyten erforderlich.

Ein Festelektrolyt für elektrochrome Verglasungen muss neben einer ausreichend hohen Ionenleitfähigkeit auch chemische und
35 elektrochemische Stabilität sowie optische Transparenz aufweisen.

Zur Herstellung von Festelektrolyten für elektrochrome Verglasungen sind bereits viele Materialien vorgeschlagen worden.

5 Stand der Technik

In EP 1 056 097 sind zur Herstellung eines Festelektrolyten Homo- oder Copolymere von Acryl-, Methacryl- oder Styrolverbindungen in Kombination mit Weichmachern und Leitsalzen sowie mit Partikeln eines anorganischen oder polymeren Füllstoffs offenbart.

US 5,244,557, EP 392 839, EP 461 685 und EP 499 115 beschreiben Festelektrolyte auf Basis von Polyethylenoxid.

15 In handelsüblichen Verbundverglasungen ohne elektrochrome Eigenschaften werden häufig Zwischenfolien aus Polyvinylbutyral (PVB), d.h. einem teilacetalisierten Polyvinylalkohol eingesetzt. Polyvinylbutyralfolien besitzen den Vorteil einer hohen Transparenz und verleihen den hieraus hergestellten Glaslaminaten eine gute mechanische Festigkeit.

Die Verwendung von Polyvinylbutyralfolien in elektrochromen Verbundverglasungen ist daher auch bekannt und z.B. in EP 1 227 362 und EP 0 657 897 offenbart. Die in diesen Anmeldungen vorgeschlagenen ionenleitenden Polyvinylbutyralfolien werden aus herkömmlichem PVB-Harz, Weichmachern und Leitsalzen sowie ggf. weiteren Zusätzen hergestellt. Um eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit zu gewährleisten, ist hier allerdings ein höherer Weichmachergehalt, als in herkömmlichen, nicht ionenleitenden PVB-Folien notwendig. Ein erhöhter Weichmachergehalt verschlechtert die mechanischen Eigenschaften der Folie. Polyvinylbutyralfolien in elektrochromen Verglasungen besitzen daher entweder eine nicht ausreichende Ionenleitfähigkeit bei guter mechanischer Stabilität oder - bei erhöhtem Weichmachergehalt - eine verbesserte Ionenleitfähigkeit bei verringerter mechanischer Stabilität.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die in Verbundverglasungen häufig eingesetzten Mischungen auf Basis von teilacetalisierten Polyvinylalkoholen so zu modifizieren, dass eine ausreichende Langzeitstabilität, eine gute Ionenleitfähigkeit und ein befriedigendes Schaltverhalten bei hinreichend guten mechanischen Eigenschaften von hieraus hergestellten elektrochromen Verglasungen resultiert.

10

Teilacetalisierte Polyvinylalkohole, hier insbesondere Polyvinylbutyral, werden großtechnisch hergestellt, indem Polyvinylacetat verseift und anschließend mit einem Aldehyd (Butanal) acetalisiert wird. Es entstehen dabei ternäre Polymere, die in der Regel Restacetatgehalte von bis zu 5 Gew.%, Polyvinylalkoholgehalte von 15 bis 30 Gew.% und einen Acetalisierungsgrad von 40 bis 80 % aufweisen.

15

Darstellung der Erfindung

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Mischungen aus mindestens einem Leitsalz, mindestens einem Weichmacher und einem säurefunktionalisierten teilacetalisierten Polyvinylalkohol eine erhöhte Ionenleitfähigkeit und in hieraus hergestellten elektrochromen Verglasungen ein verbessertes Schaltverhalten und eine verbesserte Langzeitstabilität aufweisen.

20

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung, enthaltend einen teilacetalisierten Polyvinylalkohol, mindestens ein Leitsalz und mindestens einen Weichmacher, wobei der teilacetalisierte Polyvinylalkohol ein Copolymer, enthaltend die Monomereinheiten

30

- Vinylacetat
- Vinylalkohol

- 4 -

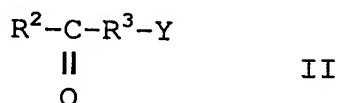
- Acetal I aus Vinylalkohol und mindestens einem Aldehyd der Formel I



mit R^1 : verzweigter oder unverzweigter Alkylrest
mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

5

- Acetal II aus Vinylalkohol und einer Carbonylverbindung der Formel II



10

mit $\text{R}^2 = \text{H}$, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 $\text{R}^3 =$ direkte Verbindung, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, und
 $\text{Y} = \text{-CO}_2\text{H}$, $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-PO}_3\text{H}_2$

20 ist.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt:

- 50 - 90 Gew.% insbesondere 50 - 70 Gew.% des beschriebenen teilacetalisierten Polyvinylalkohols
- 10 bis 50 Gew.% insbesondere 20 - 40 Gew.% mindestens eines Weichmachers und
- 0,1 bis 25 Gew.% insbesondere 2 - 10 Gew.% mindestens eines Leitsalzes.

30 Der in der vorliegenden Erfindung eingesetzte teilacetalisierte Polyvinylalkohol enthält mindestens zwei verschiedene Acetaleinheiten I und II, von denen die Acetaleinheit II bevorzugt aus Vinylalkohol bzw. Vinylalkoholeinheiten von Polyvinylalkohol und einem säurefunktionalisierten Aldehyd
35 gewonnen wird. Als säurefunktionalisierter Aldehyd kann insbesondere Glyoxylsäure (hier steht R^3 für eine direkte Verbindung zwischen der Säurefunktion Y und dem

Carbonylkohlenstoffatom) oder Brenztraubensäure eingesetzt werden.

Die Acetale I werden bevorzugt durch Umsetzen von Vinylalkohol bzw. Vinylalkoholeinheiten von Polyvinylalkohol mit mindestens einem Aldehyd der Gruppe Formaldehyd, Acetaldehyd, Propanal, n-Butanal (Butyraldehyd), Isobutanal, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal und/oder Nonanal, jeweils als Reinstoff oder Isomerengemisch hergestellt. Besonders bevorzugt wird n-Butanal verwendet, das auch bei der Herstellung von handelsüblichem Polyvinylbutyral zum Einsatz kommt.

Das Zahlenverhältnis der Monomereinheiten des teilacetalisierten Polyvinylalkohols aus Acetal I und Acetal II kann in weiten Bereichen eingestellt werden und liegt bevorzugt bei 1:1 bis 10.000:1, insbesondere bei 10:1 bis 1000:1 bzw. 100:1 bis 1000:1.

Die Herstellung des teilacetalisierten Polyvinylalkohols kann analog zu der des handelsüblichen Polyvinylbutyrals erfolgen, wobei eine Coacetalisierung von Polyvinylalkohol mit mindestens zwei unterschiedlichen Aldehyden bzw. Carbonylverbindungen unter Erhalt der Acetalgruppen I und II erfolgt. Alternativ kann gemäß DE 10 143 190 eine zusätzliche Acetalisierung eines bereits hergestellten Polyvinylbutyrals erfolgen.

Weiterhin ist es möglich, eine Mischung aus mehreren teilacetalisierten Polyvinylalkoholen, z.B. mit handelsüblichem PVB einzusetzen.

Es sei darauf hingewiesen, dass die funktionalisierten Acetaleinheiten II mit den im teilacetalisierten Polyvinylalkohol noch vorhandenen Vinylalkoholeinheiten unter Vernetzung reagieren können. Die Vernetzungsreaktion ist u.a. von der thermischen Behandlung des Materials bei der

- 6 -

Folienherstellung abhängig und kann daher zu sehr unterschiedlichen Vernetzungsgraden führen.

- Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten bevorzugt einen
- 5 teilacetalisierten Polyvinylalkohol mit den Repetiereinheiten
- 0,01 bis 5 Gew.% Vinylacetat
 - 10 bis 40 Gew.%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.% Vinylalkohol und
 - 40 bis 80 Gew.%, bevorzugt 45 bis 75 Gew.% Acetale I und II
- 10 Als Leitsalz können Salze mit Kationen wie Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} und/oder Zn^{2+} und Anionen der Gruppe PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , F^- , Cl^- , Br^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- , BF_4^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, CF_3CO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Pentaborat, Oxalat, Bisoxalatoborat (C_4BO_8^-), AlCl_4^- und/oder Anionen organischer Sulfonsäuren
- 15 eingesetzt werden.

Bevorzugte Leitsalze sind LiClO_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{COO})$, LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ oder Lithium-bisoxalatoborat (LiC_4BO_8).

20

Als Weichmacher bzw. Weichmacherkomponente für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden bevorzugt Verbindungen der Formel III



- eingesetzt, wobei R^4 , R^5 für gleiche oder verschiedene, verzweigte oder unverzweigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, und/oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1
- 30 bis 15 Kohlenstoffatomen oder H und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 steht.

- Zusätzlich können alle Weichmacher, die üblicherweise mit Polyvinylbutyral eingesetzt werden, verwendet werden. Hierzu
- 35 zählen Ester von mehrwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren, mehrwertige aliphatische oder aromatische Alkohole oder

- 7 -

Oligoetherglykole mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4
Ethereinheiten mit einem oder mehreren unverzweigten oder
verzweigten aliphatischen oder aromatischen Substituenten, wie
z.B. Dialkyladipat, Dialkylsebazat, Ester von Di-, Tri- oder
5 Tetraglykolen mit linearen oder verzweigten aliphatischen
Carbonsäuren.

Insbesondere geeignet sind Tri- oder Tetraethylen-
glykoldimethylether insbesondere in Kombination mit
10 Triethylenglycol-di-2-ethyl-hexanoat (3G8), Triethylenglycol-
di-n-heptanoat (3G7) und/oder Glycolester der Benzoessäure.

Die Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können
in handelsüblichen Knetern, Mischern oder Extrudern miteinander
15 vermischt werden. Es ist insbesondere möglich, die bei der
Bearbeitung von Polyvinylbutyralen zu Folien verwendeten
Extrusionsstraßen einzusetzen. Für eine weitere Verarbeitung
der Zusammensetzungen haben sich Foliendicken analog den
üblicherweise verwendeten Polyvinylbutyralfolien (0,38, 0,76,
20 1,14 und 1,5 mm) bewährt.

Ein Verfahren zur Herstellung von ionenleitenden Folien ist
ebenfalls Gegenstand der Erfindung, wobei eine Mischung der
beschriebenen, teilacetalisierten Polyvinylalkohole mit
mindestens einem Weichmacher und mindestens einem Leitsalz
jeweils mit den genannten Anteilen und bevorzugten
Ausführungsformen zu einer Folie extrudiert wird.

Das erfindungsgemäße Extrusionsverfahren kann, um eine
30 aufgeraute Folie zu erhalten, unter Schmelzebruchbedingungen
wie z.B. in EP 0 185 863 beschrieben, durchgeführt werden.

Alternativ kann eine Prägung einer nicht aufgerauten Folie mit
entsprechenden Walzen oder Bändern unter Erhalt einer ein- oder
35 beidseitigen Rauheit von 40 - 120 µm erfolgen.

Bevorzugt wird die Oberflächenstruktur im Extrusionsprozess unmittelbar vor Austritt der Kunststoffschmelze aus der Extrusionsdüse durch das genannte Schmelzbruchverfahren entsprechend der EP 0 185 863 B1, auf deren Inhalt hier
5 ausdrücklich hingewiesen wird, aufgebracht. Unterschiedliche Rauigkeitsniveaus können durch Variation der Austrittsspaltweite und der Düsen-Lippentemperaturen unmittelbar am Düsenaustritt gezielt erzeugt werden. Dieses Verfahren führt zu einer unregelmäßigen, (stochastischen)
10 annähernd isotropen Rauigkeit (random roughness). Das heißt, der Messwert der Rauigkeit ist über alle Richtungen gemessen annähernd gleich, die einzelnen Erhebungen und Vertiefungen jedoch unregelmäßig in ihrer Höhe und Verteilung angeordnet sind.

15

Die Messung der Oberflächenrauigkeit der Folie, d.h. des Rauigkeitswerts R_z erfolgt nach DIN 4768 oder DIN EN ISO 4287 und DIN ISO 4288. Die zur Messung der Oberflächenrauigkeit verwendeten Messgeräte müssen der EN ISO 3274 genügen. Die
20 eingesetzten Profilfilter müssen der DIN EN ISO 11562 entsprechen.

30

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein elektrochromes Verbundsystem, aufgebaut aus zwei mit Elektroden beschichteten Körpern, von denen mindestens einer transparent ist, und mindestens einer einen elektrochromen Film aufweist, wobei die mit Elektroden beschichteten Körper durch eine Folie, die aus der erfindungsgemäßen, ionenleitenden thermoplastischen Zusammensetzung besteht, getrennt ist.

35

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundglassysteme werden insbesondere zwei transparente Körper (a und g in Fig. 1), besonders bevorzugt zwei Glasscheiben mit leitfähigen transparenten Schichten (b und f in Fig. 1) als Elektroden,
beschichtet.

Bevorzugt wird als transparentes Elektrodenmaterial Indiumdotiertes Zinnoxid (ITO), aluminiumdotiertes Zinkoxid, fluor- oder antimondotiertes Zinndioxid (FTO bzw. ATO) verwendet.

5

Auf mindestens eine dieser Elektroden (b in Fig.1) wird ein elektrochromer Film (c) aufgetragen, der bei anodischer Oxidation oder katodischer Reduktion die Farbe bzw. die Transparenz ändert. Bevorzugt werden hierzu

10 Metallpolycyanometallate wie Eisenhexacyanoferrat, Übergangsmetalloxide wie Wolframtrioxid oder leitfähige Polymere, wie Polyanilin, Polythiophen oder deren Derivate verwendet.

15 Auf die andere Elektrode (f) wird eine redoxfähige Ionenspeicherschicht oder vorzugsweise eine zu (c) komplementäre elektrochrome Schicht (e) aufgetragen.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen elektrochromen
20 Verbundglassysteme als elektrochrome Beschichtungen Eisenhexacyanoferrat (auch als Preußisch Blau bezeichnet, c in Fig. 1) und Wolframtrioxid (e in Fig. 1).

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, nicht aber den Schutzbereich, wie in den Ansprüchen definiert, einschränken.

Beispiele

1. Vergleichsbeispiel: Ionenleitende PVB-Folie und damit
30 hergestelltes elektrochromes Element nach dem Stand der Technik

Es wurde eine ionenleitende PVB-Folie der Zusammensetzung:

- 65 Masse-% PVB mit einem Polyvinylbutyral-Gehalt von 77,5 Gew.%, einem PVOH-Gehalt von 20,5% und einem Polyvinylacetatgehalt von 2 % und

- 10 -

- 35 Masse-% des Weichmachers Tetraethylenglykoldimethylether enthaltend Lithiumtrifluormethansulfonat als Leitsalz (7,33 Masse-%) sowie den UV-Absorber Tinuvin 571 (0,15 Masse-%) auf einem Doppelschneckenextruder mit gleichlaufenden Schnecken (Hersteller: Fa. Leistritz, Typ LSM 30.34), ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse, bei einer Masstemperatur von 160 °C extrudiert.

- Mit dieser Folie wurde ein elektrochromes Element hergestellt. Dazu wurde eine K-Glas-Scheibe (FTO-beschichtetes Floatglas) elektrochemisch mit Wolframtrioxid und eine zweite K-Glas-Scheibe mit Preußisch Blau beschichtet. Diese beiden, mit den genannten elektrochromen Filmen versehenen Scheiben, wurden mit der oben beschriebenen ionenleitenden PVB-Folie (vorher bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit klimatisiert) nach dem Stand der Technik in einem Standardautoklavenprozess für Verbundsicherheitsglas zusammenlaminiert. Die aktive schaltbare Fläche dieses Elementes betrug 7,5 cm x 18,5 cm (213,75 cm²). Nach der Laminierung erfolgten die Kontaktierung und die Abdichtung des elektrochromen Elementes mit einem Epoxidharz. Die Ionenleitfähigkeit der Folie im fertigen Element wurde aus dem Wechselstromwiderstand bei 40 kHz bestimmt. Es wurde ein Wert von $3,3 \cdot 10^{-6}$ S/cm erhalten.

2. Ausführungsbeispiel: Erfindungsgemäße ionenleitende PVB-Folie

Es wurde eine ionenleitende PVB-Folie mit der Zusammensetzung:

- 65 Masse-% PVB mit einem PVOH-Gehalt von 20,2 %, einem Polyvinylacetatgehalt von 1,8 %, einem Gehalt an Acetal aus Glyoxylsäure von 0,5 % und einem Polyvinylbutyralgehalt von 77,5 % und
- 35 Masse% des Weichmachers Tetraethylenglykoldimethylether enthaltend Lithiumtrifluormethansulfonat als Leitsalz (7,33 Masse-%) sowie den UV-Absorber Tinuvin 571 (0,15 Masse-%) wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

- 11 -

Mit dieser Folie wurde ein elektrochromes Element, wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. Die aktive schaltbare Fläche dieses Elementes betrug 9 cm x 30 cm (270 cm²). Nach der Laminierung erfolgten die Kontaktierung und Abdichtung des elektrochromen Elementes wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Ionenleitfähigkeit der Folie im fertigen Element wurde aus dem Wechselstromwiderstand bei 40 kHz bestimmt. Es wurde ein Wert von $6,9 \cdot 10^{-6}$ S/cm ermittelt.

10 Der Einbau der Glyoxylsäuregruppen in die Polymerkette des PVB führt also bei sonst gleicher Folienzusammensetzung zu einer Erhöhung der Ionenleitfähigkeit um den Faktor 2.

3. Vergleich der elektrischen Schaltcharakteristik

15 elektrochromer Elemente nach Ausführungsbeispiel 1 und 2

Von elektrochromen Elementen der Größe 10 cm x 30 cm, welche mit einer ionenleitenden Folie der Leitfähigkeit von $3,3 \cdot 10^{-6}$ S/cm (Vergleichsbeispiel 1) bzw. $6,9 \cdot 10^{-6}$ S/cm (Ausführungsbeispiel 2) hergestellt wurden, wurde die

20 elektrische Schaltcharakteristik bei Schaltung mit einer Gleichspannung von 1,4 V aufgenommen. Dabei ist die mit Wolframtrioxid beschichtete Scheibe negativ und die mit Preußisch Blau beschichtete Scheibe positiv gepolt. Bei Entfärbung wurde eine Gleichspannung umgekehrter Polarität angelegt.

Figur 2 zeigt Stromdichte-Zeit-Kurven beider Elemente im Vergleich. Mit 1 ist die Stromdichte-Zeit-Kennlinie eines Elementes nach dem Stand der Technik und mit 2 eine mit dem erfindungsgemäßen Polymerelektrolyten gekennzeichnet. Die höhere Schaltgeschwindigkeit des erfindungsgemäßen elektrochromen Elementes ist klar an den wesentlich höheren sowohl bei der Färbung als auch bei der Entfärbung fließenden Strömen zu erkennen. Bei Element 2 fließt innerhalb von 3

35 Minuten bei der Färbung eine elektrische Ladung von 12,48 mC/cm². Beim Element 1 sind nach 3 Minuten bei der Färbung erst

- 12 -

5,87 mC/cm² und auch nach 5 Minuten erst 8 mC/cm² geflossen. Da die Färbungstiefe proportional der geflossenen Ladung ist, ergibt sich aus diesem Ausführungsbeispiel, dass das erfindungsgemäße elektrochrome Element wesentlich schneller schaltet, als eines nach dem Stand der Technik.

4. Vergleich der Dauerschaltstabilität elektrochromer Elemente nach den Beispielen 1 und 2 unter Temperaturwechselbelastung

Mit elektrochromen Elementen der Größe 10 cm x 10 cm, welche mit einer ionenleitenden Folie nach Vergleichsbeispiel 1 bzw. Ausführungsbeispiel 2 hergestellt wurden, erfolgten Dauerschaltversuche unter Temperaturwechselbelastung, um die Langzeitstabilität der elektrochromen Elemente zu untersuchen. Dabei wurden die Scheiben mit einer temperaturabhängigen Gleichspannung gefärbt und mit derselben temperaturabhängigen Spannung umgekehrter Polarität entfärbt (Polung wie in Beispiel 3 beschrieben).

Die Temperaturabhängigkeit der Spannung U ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$U = 2,05V - 0,0145V/K \cdot \Delta T$$

mit U: Spannung bei der entsprechenden Scheibentemperatur T in V, ΔT : Temperaturdifferenz T + 20°C in K.

Die Färbe- und Entfärbeschritte folgen jeweils unmittelbar nacheinander, wobei die Färbe- und Entfärbezeit jeweils 3 min betrug, so dass pro Stunde 10 Schaltzyklen bzw. 240 Schaltzyklen pro Tag durchlaufen wurden.

Die Temperaturwechselbelastung während der Schaltung wurde in einem Klimaschrank realisiert. Ein Temperaturzyklus dauert dabei jeweils einen Tag. Die Temperatur wird bei diesem Temperaturzyklus 4 h bei +30° gehalten, dann innerhalb 4 h von +30°C auf +80°C erhöht, dann 4 h bei +80°C gehalten, danach

- 13 -

innerhalb von 4 h von +80°C auf -25°C abgesenkt, 4 h bei -25°C gehalten und schließlich wiederum innerhalb von 4 h von -25°C auf +30°C erhöht.

- Vor Beginn der Dauerschalttests unter
- 5 Temperaturwechselbelastung wurde die schaltbare Ladungskapazität der Proben bei einer Färbe- bzw. Entfärbezeit von jeweils 3 min und einer Spannung von 1,4 V bei etwa 20°C Scheibentemperatur bestimmt. Diese Bestimmung wurde nach 4, 11, 18, 32, 60 bzw. 88 Temperaturzyklen (= Tagen) wiederholt. Nach
- 10 88 Temperaturzyklen (entsprechend 21.120 Färbe-/Entfärbezyklen) betrug die schaltbare Ladungskapazität und damit der erreichbare optische Schalhub der Probe nach Vergleichsbeispiel 1 nur noch 26% der Ausgangskapazität, hat sich also in etwa auf ein Viertel des Ausgangswertes
- 15 verringert. Dagegen betrug die schaltbare Ladungskapazität der Probe nach Ausführungsbeispiel 2 noch 69% des Ausgangswertes. Das erfindungsgemäße elektrochrome Element weist also eine wesentlich höhere Langzeitstabilität als ein Element nach dem Stand der Technik auf.

Patentansprüche

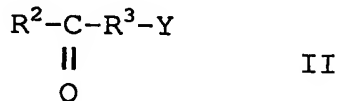
1: Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung, enthaltend einen teilacetalisierten Polyvinylalkohol, mindestens ein Leitsalz und mindestens einen Weichmacher, **dadurch gekennzeichnet, dass** der teilacetalisierte Polyvinylalkohol ein Copolymer, enthaltend die Monomereinheiten

- Vinylacetat
- Vinylalkohol
- Acetal I aus Vinylalkohol und mindestens einem Aldehyd der Formel I



mit R^1 : verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

- Acetal II aus Vinylalkohol und einer Carbonylverbindung der Formel II



mit $\text{R}^2 = \text{H}$, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 $\text{R}^3 =$ direkter Verbindung, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, und
 $\text{Y} = \text{-CO}_2\text{H}$, $\text{-SO}_3\text{H}$, $\text{-PO}_3\text{H}_2$

ist.

2. Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung

- 50 bis 90 Gew.% teilacetalisierter Polyvinylalkohol
 - 10 bis 50 Gew.% mindestens eines Weichmachers und
 - 0,1 bis 25 Gew.% mindestens eines Leitsalzes
- enthält.

- 2 -

3. Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der Monomereinheiten im teilacetalisierten Polyvinylalkohol von Acetal I zu Acetal II 1:1 bis 10.000:1 beträgt.

4. Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der teilacetalisierte Polyvinylalkohol

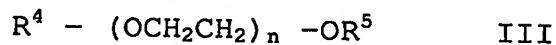
- 0,01 bis 5 Gew.% Vinylacetat
- 10 bis 40 Gew.% Vinylalkohol und
- 40 bis 80 Gew.% Acetale I und II

enthält.

5. Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Aldehyd der Formel I mindestens ein Aldehyd der Gruppe Formaldehyd, Acetaldehyd, Propanal, Butyraldehyd, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal und/oder Nonanal, jeweils als Reinstoff oder Isomerengemisch eingesetzt wird.

6. Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Carbonylverbindung der Formel II säurefunktionalisierte Aldehyde eingesetzt werden.

7. Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Weichmacher oder Komponente eines Weichmachergemisches Verbindungen der Formel III



eingesetzt werden, wobei R^4 , R^5 für gleiche oder verschiedene, verzweigte oder unverzweigte, aliphatische, aromatische cyclische oder acyclische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder H und n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 steht.

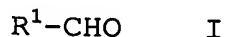
- 3 -

- 5 8. Ionenleitende thermoplastische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Leitsalz Salze mit Kationen der Gruppe Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} und/oder Zn^{2+} und Anionen der Gruppe PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , F^- , Cl^- , Br^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- , BF_4^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, CF_3CO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, Pentaborat, AlCl_4^- , Oxalat, Bisoxalatoborat (C_4BO_8^-) und/oder organischer Sulfonsäuren eingesetzt werden.
- 10 9. Elektrochromes Verbundsystem aufgebaut aus zwei mit Elektroden beschichteten Körpern, von denen mindestens einer transparent ist und mindestens einer einen elektrochromen Film aufweist, die durch eine Folie aus der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 getrennt sind.
- 15
- 20 10. Elektrochromes Verbundsystem nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens einer der elektrochromen Filme ein bei katodischer Reduktion die Farbe änderndes Metallpolycyanometallat, Übergangsmetalloxid oder leitfähiges Polymer enthält.
11. Elektrochromes Verbundsystem nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens einer der elektrochromen Filme ein bei anodischer Oxidation die Farbe änderndes Metallpolycyanometallat, Übergangsmetalloxid oder leitfähiges Polymer enthält.

12. Verfahren zur Herstellung einer ionenleitenden Folie durch Extrusion einer Mischung von

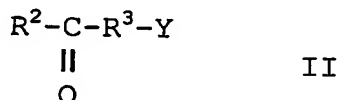
a) 50 - 90 Gew.% eines teilacetalisierten Polyvinylalkohols
enthaltend die Monomereinheiten

- Vinylacetat
- Vinylalkohol
- Acetal I aus Vinylalkohol und einem Aldehyd der Formel I



mit R^1 : verzweigter oder unverzweigter Alkylrest
mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen

- Acetal II aus Vinylalkohol und einer Carbonylverbindung der Formel II



mit $\text{R}^2 = \text{H}$, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 $\text{R}^3 =$ verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Arylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und
 $\text{Y} = -\text{CO}_2\text{H}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{PO}_3\text{H}_2$

- b) 10 bis 50 Gew.% mindestens eines Weichmachers und
- c) 0,1 bis 25 Gew.% mindestens eines Leitsalzes.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Extrusion unter Schmelzebruchbedingungen durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie ein- oder beidseitig mit einer Rauigkeit von R_z 40 - 120 μm geprägt wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Ionenleitende, thermoplastische Zusammensetzungen aus teilacetalisiertem Polyvinylalkohol, mindestens einem Leitsalz und mindestens einem Weichmacher,
5 wobei der teilacetalisierte Polyvinylalkohol zwei verschiedene Acetaleinheiten enthält.

Weiterhin betrifft die Erfindung elektrochrome Verbundglassysteme unter Verwendung der ionenleitenden
10 Zusammensetzungen und ein Verfahren zu deren Herstellung.

- 1 -

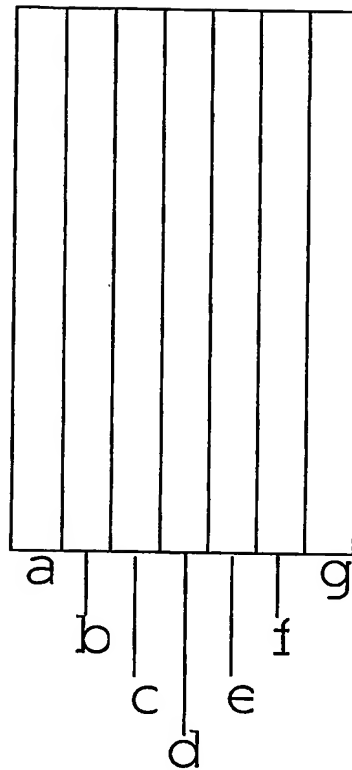


Fig. 1

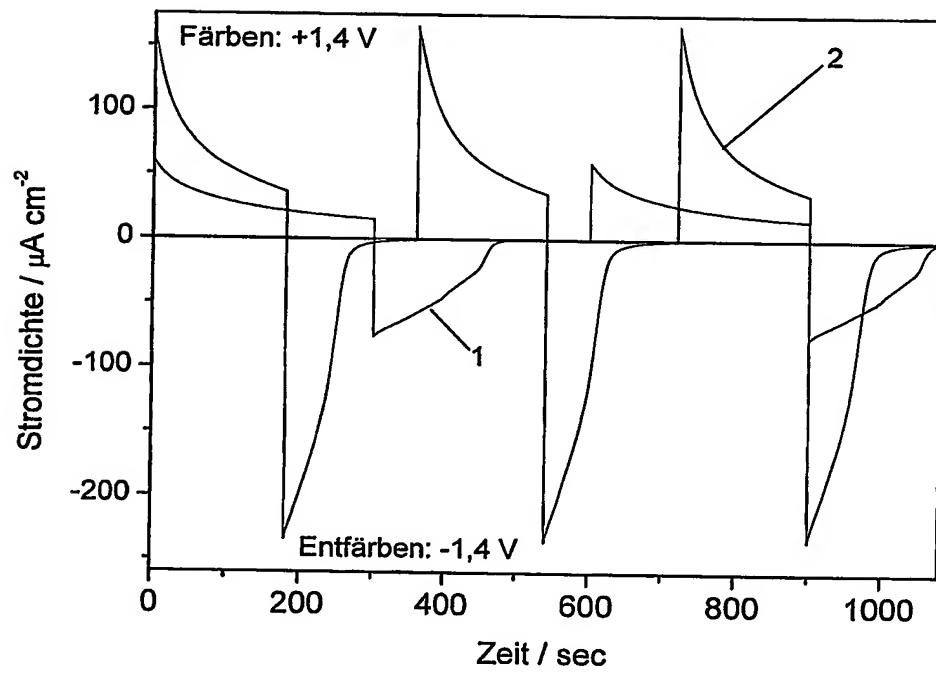


Fig. 2